

## 明 細 書

### 光学的情報記録媒体及びその製造法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、基板上にレーザービーム等の高エネルギー光ビームを照射することにより、情報信号を記録再生する光学的情報記録媒体と、その製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 大容量、高速度での情報の記録再生が可能な媒体の一つとして、相変化型記録媒体が知られている。これは、記録材料にレーザー光を局所的に照射した際に生じる熱によって、光学的に区別可能な異なる状態へ記録材料が変化することを利用したものである。相変化型記録媒体は、必要に応じてランダムアクセスが可能であり、かつ可搬性にも優れるれづ大きな利点を有しているため、近年ますますその重要性が高まっている。例えば、コンピュータを通じた個人データや映像情報等の記録、保存や、医療分野、学術分野、或いは家庭用ビデオテープレコーダの置き換え等、様々な分野での需要が高まっている。現在、アプリケーションの高性能化や画像情報の高性能化に伴い、相変化型記録媒体について、さらに大容量化、高密度化、高速化を達成することが求められている。

従来から提案されている媒体の記録再生原理に基づく種類としては、多数回の書き換えが可能な書き換え型媒体や、1回のみ書き込み可能ないわゆる追記型媒体が挙げられる。追記型媒体は一般に、書き換え型媒体と比較して層数を少なくできる場合が多いため、製造が容易であり低コスト化が可能である。また、書き換えできないことから、ユーザが破壊されたくないデータを書きこむために好都合である。さらに、保存寿命が長く信頼性の高いため、アーカイバル用途として大きな需要があると予想される。このため、高密度の書き換え型媒体の普及に伴って、高密度の追記型媒体の需要もますます高まってくるものと考えられる。

従来、追記型の記録材料として、いくつかの酸化物材料が提案されている。例えば、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の酸化物母材中にTe粒子を分散させた記録材料は、高感度で大きな信号振幅が得られることが開示されている(例えば、特許

文献1参照)。例えば、 $T_e-O-Pd$ を主成分とする記録材料は大きい信号振幅が得られ、信頼性も非常に高いことが知られている(例えば、特許文献2参照)。これら $T_e-O-Pd$ 系記録材料の記録メカニズムは次のように考えられる。成膜後の $T_e-O-Pd$ 膜は、 $T_eO_2$ の中に $T_e-Pd$ 、或いは $T_e$ 、或いは $Pd$ が微粒子として一様に分散している複合材料である。レーザー光の照射後は、溶融されて $T_e$ や $T_e-Pd$ や $Pd$ がより大きな結晶粒子となって析出するため、光学状態が変化し、その差が信号として検出できる。また、 $T_e-O-Pd$ を主成分とする材料は、ほぼ透明な $T_eO_2$ を母材としているため、膜の透過率を大きくとることが容易であり、媒体の片側からレーザー光を照射することで多層の情報層に記録することが必要な多層光学情報媒体にも適用できる利点がある。

上記 $T_eO_x$ 系記録材料を用いた追記型記録媒体を実用化する上で重要な課題の一つとして、記録した信号を再生すると信号振幅が徐々に大きくなる(以下、緩和現象と呼ぶ)ことが挙げられる。そこで、 $T_eO_x$ に材料 $M$ (但し、 $M$ は $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Ge$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Ag$ 、 $In$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Re$ 、 $Os$ 、 $Ir$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、 $Bi$ から選ばれる1つまたは複数の元素)を添加すると( $T_e-O-M$ )、この緩和現象が低減される。

しかし、2層からなる記録媒体におけるレーザー入射側に近い情報層の $T_e-O-Pd$ 膜では、高透過率を実現するために記録層を奥側に比べてより薄くする必要があり、その結果、単一の情報層を有する追記型記録媒体に比べて、より大きな緩和現象が生じる。これは、レーザー入射側に近い情報層では記録層が薄いために結晶化の起点となりえる $Pd$ 量が少なくなり、結果的に $Pd$ と結合していない $T_e$ 量がより多くなるためと考えられる。この余った $T_e$ が緩和現象に影響を及ぼすため、レーザー入射側に近い情報層では、より大きな緩和現象が見られるのである。媒体を実用的に使用する上で、ある層は信号振幅が安定であるが、ある層は信号を再生している最中に信号振幅が変化することは好ましくない。また、3層以上の情報層を有する追記型記録媒体では、レーザー入射側に近い情報層に用いる記録層をさらに薄膜化する必要があり、そのため、より大きな緩和現象が見られる。

また、2層からなる記録媒体におけるレーザー入射側から遠い情報層では、レーザー入

射側から近い情報層を透過して情報の記録再生を行うために、高い記録感度を有する必要がある。記録感度は $T_e - O - Pd$ 膜中のPd量によっても変化する、Pd量が多いほど記録感度は悪化する。そこで、レーザー入射側から遠い情報層では、 $T_e - O - Pd$ 膜中のPd量は少ない方が好ましい。また、3層以上の情報層を有する記録媒体でも、レーザー入射側から最も遠い情報層ではより高い記録感度を有する必要があるため、2層の場合と同様にPd量は少ない方が好ましい。

特許文献<sup>1</sup>: 特開昭58-54338号公報

特許文献<sup>2</sup>: 国際公開特許WO 98/0823 号公報

### 発明の開示

[0003] 本発明は、上記課題を解決し、複数の情報層を有しながらも全ての情報層において安定な記録再生が実現でき、さらにレーザー入射側から見て最奥層の記録感度を良好に保つことができる光学的情報記録媒体とその製造方法を提供することを目的とするものである。

上記課題を解決する手段として、本発明は、基板上に第1情報層、中間層、第2情報層をこの順に備え、第2情報層側からレーザー光を入射して情報の記録再生を行う光学的情報記録媒体であって、いずれの情報層も $T_e, O$ 及びM(但し、MはAl, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Biから選ばれる1つまたは複数の元素)を含有する材料からなる記録層を有し、第1情報層の材料Mの組成比を $M_1$ 、第2情報層の材料Mの組成比を $M_2$ とすると、

$$M_2 / M_1$$

の関係を満たすこととする。

これにより、2層媒体各層において、安定した記録再生特性を得ることができる。

ここで、記録層は1原子%以上30原子%以下の材料Mを含むことが、さらに良好な記録特性を得られるれづ点で好ましい。

また、記録層の膜厚が1nm以上50nm以下であることが、より良好な記録特性を得られるれづ点で好ましい。

第1及び第2情報層のうちの一つ以上が、記録層の基板側及び／または基板と反

対側に保護層を備えることが好ましい。

これにより、より良好な記録特性を得ることができる。

ここで、保護層の材料がZnS、Si-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O、Cr-Oより選ばれる少なくとも一つの酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-Nより選ばれる少なくとも一つの窒化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-Cより選ばれる少なくとも一つの炭化物、Si-F、Al-F、Mg-F、Ca-F、La-Fより選ばれる少なくとも一つの弗化物、或いはこれらの組み合わせ(例えばZnS-SiO<sub>2</sub>等)であることが好ましい。

これにより、さらに良好な記録特性を得ることが可能となる。

また、保護層の膜厚が3nm以上50nm以下であることが、さらに良好な記録特性を得られるれづ点で好ましい。

第1及び第2情報層のうちの一つ以上が、記録層の基板側に反射層を備えることが、さらに良好な記録特性を得られるれづ点で好ましい。

ここで、反射層はAg、Al、Au、Si、Fe、Ni、Cr、Tiより選ばれる少なくとも一つの元素を主成分とする材料からなることが好ましい。

これにより、さらに良好な記録特性を得ることが可能となる。

ここで、反射層の膜厚が3nm以上200nm以下であることが、さらに良好な記録特性を得られるれづ点で好ましい。

基板上に第1情報層、第2情報層、・・・、第n情報層(但し、nは3以上の整数)を、各々中間層を介してこの順に備え、第n情報層側からレーザー光を入射して情報の記録再生を行う光学的情報記録媒体であって、いずれの情報層もTe、O及びM(但し、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Biから選ばれる1つまたは複数の元素)を含有する材料からなる記録層を有し、第1情報層の材料Mの組成比をM<sub>1</sub>、第2情報層の材料Mの組成比をM<sub>2</sub>、・・・、第n情報層の材料Mの組成比をM<sub>n</sub>とすると、

$$M_n \equiv \cdots \equiv M_2 \equiv M_1 \text{ かつ } M_1 \neq M_n$$

の関係を満たすこととする。

これにより、多層媒体各層において、安定した記録再生特性を得ることができる。

ここで、記録層は1原子%以上30原子%以下の材料Mを含むことが、さらに良好な記録特性を得られるとれづ点で好ましい。

また、記録層の膜厚が1nm以上50nm以下であることが、より良好な記録特性を得られるれづ点で好ましい。

第1～第n情報層のうちの一つ以上が、記録層の基板側及び／または基板と反対側に保護層を備え、保護層は屈折率 $n$ が1.5以上の材料からなることが好ましい。

これにより、より良好な記録特性を得ることができる。

第1～第n情報層のうちの一つ以上が、記録層の基板側に反射層を備え、反射層は屈折率 $n$ が2以下かつ消衰係数 $k$ が2以上の材料からなることが好ましい。

これにより、より良好な記録特性を得ることができる。

また、上記に述べた製造方法を用いて作製された情報記録媒体を形成した後に、60℃以上で5分以上保持するアニール処理を施すことが好ましい。

これにより、より良好な記録特性を得ることができる。

以上述べたように、本発明によれば、複数の情報層を有しながらも、全ての情報層において安定な記録再生を実現できる光学的情報記録媒体と、その製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[図1]本発明の光学的情報記録媒体の一構成例を示す断面図。

[図2]本発明の光学的情報記録媒体の一構成例を示す断面図。

[図3]本発明の光学的情報記録媒体の記録再生装置の構成を示す模式図。

## 符号の説明

- [0005]
- 1、8 基板
  - 2、9 第1の情報層
  - 3、10 中間層
  - 4、11 第2の情報層
  - 5、12 光透明層
  - 6、14、16 レーザ光

7、15、21 光学的情報記録媒体

12 第nの情報層

17 対物レンズ

18 半導体レーザー

19 光学ヘッド

20 スピンドルモータ

22 記録再生装置

201、401、901 反射層

202、204、402、404、902、904、1101、1103、1201、1203 保護層

203、403、903、1102、1202 記録層

#### 発明を実施するための最良の形態

[0006] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施の形態は一例であり、本発明は以下の実施形態に限定されない。また、以下の実施形態では、同一の部分については同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

図1及び図2は、本発明の光学的情報記録媒体の一構成例である。

図1に示すように、本発明の光学的情報記録媒体7は、基板1上に第1の情報層2及び第2情報層4がこの順に設けられて構成されている。2つの情報層の間には中間層3を介在させ、各情報層を光学的に分離して不要な光学干渉を排除させる。さらに、第2の情報層の上に光透明層5を形成する。この光学的情報記録媒体に対し、光透明層5の側からレーザー光6を照射して記録再生を行う。

また、図2に示すように、本発明の光学的情報記録媒体15は、基板8上に第1の情報層9、第2情報層11、…、第nの情報層12がこの順に設けられて構成されている。図1と同様に、各情報層の間には中間層10を介在させ、各情報層を光学的に分離して不要な光学干渉を排除させる。この光学的情報記録媒体15に対し、光透明層13の側からレーザー光14を照射して記録再生を行う。第1～第nの各情報層はいずれも記録層を有する。記録層以外にも誘電体材料からなる保護層、或いは合金材料等からなる反射層を設けることもできる。

基板1、8及び光透明層5、13は、光学的情報記録媒体を傷や酸化から保護する役割を担う保護材である。光透明層5、13は、レーザ光を通過させて記録再生を行うため、レーザ光に対して透明な材料、或いは光吸収が生じたとしても無視できる程度に小さい(例えば、光吸収10%以下)材料を使用する。

基板1、8及び光透明層5、13の材料の例としては、ポリカーボネイト、ポリメチルメタクリレート、ポリオレフィン系樹脂等の各種の樹脂、またはガラス等が挙げられる。

光透明層5、13としては、成形等により所定の形状に作製した基板を用いてもよいし、シート状のものを所定の形状となるように加工したものを用いてもよい。或いは、記録再生に用いるレーザ光に対して透明な紫外線硬化樹脂を用いてもよい。ここでいう光透明層5、13とは、後に述べる保護層204、1203からみてレーザ入射側に作製されている透明な層全体を指すものとする。例えば、透明なシートを透明な紫外線硬化樹脂によって貼り合わせた場合、これらの全体を光透明層5、13と称する。

光透明層5、13、或いは基板1、8の少なくともいずれか一方には、レーザ光を導くための案内溝或いはトレンチが、情報層の位置する側に形成されていることが好ましい。

中間層3、10は、第1の情報層〜第2の情報層とを、もしくは第nの情報層とを光学的に分離するために設ける層であり、レーザ光に対して透明な材料からなる。具体的には、紫外線硬化樹脂等を用いることができる。中間層3、10の膜厚は、各情報層を分離可能な程度に厚く、かつ各情報層が対物レンズの集光可能な範囲内となるような膜厚とすればよい。3層以上の情報層を積層する場合は、それぞれの中間層の厚さを異なる厚さとすることが好ましい。なぜなら、中間層が同じ厚さの場合、情報層の位置が等間隔となり、奥の層を記録再生する際に、2つ手前に位置する層でレーザ光が焦点を結びうるため、クロストークが大きくなる可能性があるためである。

記録層203、403、903、1102、1202は光学特性が異なる2つ以上の状態間をとりうる材料より構成する。記録層の材料は、この異なる状態間を非可逆的に変化するものであることが好ましく、Te、O及びM(Mは上記記載の元素)を主成分とする材料が好適である。ここで、主成分とは、80原子%を超える1または2以上の成分をいって、2以上の成分が主成分である場合には、成分の合計が80原子%以上であればよい。

。元素Mの好ましい例には、Pd及びAuが含まれる。Pd及び／またはAuの添加により、十分な結晶化速度及び高い環境信頼性が実現しやすくなる。この材料は、酸素原子(O原子)を30原子%以上70原子%以下、M原子を1原子%以上30原子%以下含有する組成を有することが好ましい。さらには、M原子を5原子%以上含有する組成を有することがより好ましい。

O原子が30原子%未満では、記録層の熱伝導率が高くなりすぎて、記録マークが過大となることがある。このため、記録パワーを上げてC/N比が上がりにくい。これに対し、O原子が70原子%を超えると、記録層の熱伝導率が低くなりすぎて、記録パワーを上げて記録マークが十分大きくなりえないことがある。このため、高いC/N比と高い記録感度を実現しにくくなる。

M原子が1原子%未満では、レーザ光照射時にTeとの化合物を形成することによる結晶化の働きが相対的に小さくなって記録層2の結晶化速度が不足することがある。このため、高速でマークを形成できなくなる。M原子を5%以上含有する組成は、結晶化速度がより向上し、安定したマークを形成可能になるため、より好ましい。これに対し、M原子が30原子%を超えると、非品質－結晶間の反射率変化が小さくなって、C/N比が低くなることがある。

記録層には、Te、O及びM以外の元素が含まれていてもよい。例えば、熱伝導率や光学定数の調整、または耐熱性・環境信頼性の向上等を目的として、S、N、F、B及びCから選ばれる少なくとも1種の元素を添加してもよい。これらの添加元素は、記録層全体の20原子%以内とすることが好ましい。

記録層の膜厚は、2nm以上70nm以下が好ましい。十分なC/N比が得やすくなるからである。この膜厚が2nm未満では十分な反射率及び反射率変化が得られないためC/N比が低くなることがある。この観点から、記録層は5nm以上がさらによい。一方、この膜厚が70nmを超えると、記録層の薄膜面内の熱拡散が大きくなって高密度記録においてC/N比が低くなる恐れがある。

2層からなる記録媒体においては、基板上に第1情報層、中間層、第2情報層をこの順に備え、第2情報層側からレーザ光を人射して情報の記録再生を行う光学的情報記録媒体において、いずれの情報層もTe、O及びM(但し、MはAl、Si、Ti、V、



Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Biから選ばれる1つまたは複数の元素)を含有する材料からなる記録層を有し、前記第1情報層の材料Mの組成比を $M_1$ 、前記第2情報層の材料Mの組成比を $M_2$ とすると、

$$M_2 \geq M_1$$

の関係を満たすこととする。これにより、2層媒体各層において、安定した記録再生特性を得ることができる。このとき $M_2$ は $M_1$ より1原子%以上多い方が好ましい。また、 $M_2$ は $M_1$ より2原子%以上多い方がより好ましく、4原子%以上多い方がさらに好ましい。

3層以上からなる記録媒体においては、基板上に第1情報層、第2情報層、・・・、第n情報層(但し、nは3以上の整数)を、各々中間層を介してこの順に備え、第n情報層側からレーザー光を入射して情報の記録再生を行う光学的情報記録媒体において、いずれの情報層もTe、O及びM(但し、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Biから選ばれる1つまたは複数の元素)を含有する材料からなる記録層を有し、第1情報層の材料Mの組成比を $M_1$ 、第2情報層の材料Mの組成比を $M_2$ 、・・・、第n情報層の材料Mの組成比を $M_n$ とすると、

$$M_n \geq \dots \geq M_2 \geq M_1 \text{ かつ } M_1 \neq M_n$$

の関係を満たすこととする。これにより、2層媒体各層において、両方の情報層で安定した記録再生特性を得ることができる。このとき $M_k$  ( $1 \leq k \leq n$ )は $M_{k-1}$ より1原子%以上多い方が好ましい。また、 $M_k$ は $M_{k-1}$ より2原子%以上多い方がより好ましく、4原子%以上多い方がさらに好ましい。

反射層201、401、901は、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Ti等の金属、或いは適宜選択された金属の合金より形成する。反射層101、201、901は、放熱効果や記録層での効果的な光吸収等の光学的效果を得るために設ける。その膜厚は1nm以上であることが好ましい。反射層201、401、901が1nm未満の場合、膜が均一な層状となることが困難となり、熱的、光学的な効果が低下するためである。図2では第1の情報層9のみ反射層901を有する構成であるが、第1～第nの情報層のいずれか、或いは全てが反射層を有していてもよいし、或いは第1の情報層が反射層901を有

さない構成であってもよい。一般に、反射層9 01を設けると情報層の透過率は低下するが、上記で述べた放熱効果や光学的効果により、高い信号品質を容易に得ることができる。このため、レーザー光の入射側に位置する第2～第nの情報層については、反射層を設けるかどうか適宜設計を行うことが必要であり、反射層を設けた場合はその厚さを例えば10nm以下とした非常に薄い膜厚とすることにより、情報層の高い透過率を保つ工夫をすることが必要である。n及びkのより好ましい範囲は、それぞれ2.0以下及び2.0以上である。

保護層2 02、2 04、4 02、4 04、9 02、9 04、11 01、11 03、12 01、12 03は、記録材料の保護と、情報層での効果的な光吸収を可能にするといった光学特性の調節とを主な目的として設けられる。保護層の材料としては、屈折率nが1.5以上、より好ましくは2.0以上、さらに好ましくは2.5以上の材料を用いることができる。具体的には、例えばZnS等の硫化物、ZnSe等のセレン化物、Si-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O、Cr-O等の酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-N、Ta-N等の窒化物、Ge-O-N、Cr-O-N、Si-O-N、Al-O-N、Nb-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-C等の炭化物、Si-F、Al-F、Ca-F、La-F等の弗化物、その他の誘電体、或いはこれらの組み合わせ(例えばZnS-SiO<sub>2</sub>等)等、上記目的が達成可能な材料を用いる。

本発明の光学的情報記録媒体は、Te、O及びMを主成分とする材料からなる記録層を有する第1情報層2、第2情報層4及び第n情報層12以外に追加の情報層を設けてもよい。例えば、Te、O及びMを主成分とする材料とは異なる材料からなる記録層を有する情報層であってもよく、また、追記型ではなく書き換え型や再生専用型のいずれの情報層とすることも可能であり、任意の位置に追加することができる。

また、上記光学的情報記録媒体2枚を、それぞれの基板1、8の側を対向させて貼り合わせ、両面構造とすることにより、媒体1枚あたりに蓄積できる情報量をさらに2倍にすることができる。

上記の各薄膜は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法等の気相

薄膜堆積法によって形成することができる。

各層の作製順序は、図1の場合、基板1上に、反射層2 01側から順に保護層2 04まで成膜し、中間層に溝形状を転写した後、同様に第2情報層を形成していけばよい。光透明層5の形成方法は、保護層4 04まで作製した媒体と、接着樹脂を片面に有する基材とを貼り合わせるによって形成してもよく、保護層4 04まで作製した媒体とシート状の基材とをUV樹脂によって貼り合わせることにより形成してもよく、さらに保護層4 04まで作製した媒体上に紫外線硬化樹脂によって形成してもよい。

また、本発明の光学的情報記録媒体は、アニール工程として、高温条件下で一定時間以上保持することにより、より高いC/N比及びより低いジッタ値が得られる。これは、アニール工程により、記録層2中にランダムに拡散している各原子の一部が適度に結合して微小な結晶核を形成し、記録に際して結晶化をよりスムーズにすることで、マークエッジがよく揃い、マーク形状がよく整ったマーク形成が可能となるためと考えられる。

アニール温度は、記録層の組成によっても異なるが、発明者が実験により確認したところによると、60℃以上であって、透明基板が溶融しない温度、即ちその軟化点または融点以下、例えばポリカーボネイトの場合は120℃以下が好ましい。アニール時間は、記録層の組成及びアニール温度によっても異なるが、発明者の実験によれば、C/N比向上等の効果が飽和するためには、少なくとも5分は必要である。さらに長時間アニールしてもよいが、効果が飽和した後アニールを継続しても、基本的には、記録再生特性に変化は見られない。

次に、以上のようにして形成した光学情報記録媒体の記録再生方法の一例について述べる。図3に、光学情報記録媒体が光ディスクである場合に、記録再生に用いる装置の一例の概略を示す。信号の記録再生には、半導体レーザー18と、対物レンズ17を搭載した光学ヘッド19と、レーザー光を照射する位置を所定の位置へと導くための駆動装置(図示省略)、トラック方向及び膜面に垂直な方向の位置を制御するためのトラッキング制御装置及びフォーカシング制御装置(図示省略)と、レーザーパワーを変動するためのレーザー駆動装置(図示省略)、媒体を回転させるためのスピンドルモータ20を用いる。

信号の記録、再生は、まず媒体をスピンドルモータ20を用いて回転させ、光学系によりレーザ光を微小スポットに絞りこんで、媒体へレーザ光を照射することにより行う。信号の再生の際には、信号の記録を行うパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザ照射によって記録マークの光学的な状態が影響を受けず、かつその照射によって媒体から記録マークの再生のために十分な光量が得られるパワーのレーザビームを照射し、得られる媒体からの信号を検出器で読みとることによって行う。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

#### (実施例1)

ここでは、図1に示した層構成を有する光学的情報記録媒体を作製した例について述べる。基板としては、ポリカーボネイト樹脂を用いた。基板の直径は12cm、厚さは1.1mm、グループピッチは0.32μm、グループ深さ20nmとした。

基板のグループが形成された側の表面上に、第1の情報層として、Al-Ni(原子数比98:2)ターゲットを用いて膜厚約40nmのAl-Ni反射層、 $\text{ZrSiO}_2$ (分子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約15nmの $\text{ZrSiO}_2$ 保護層、 $\text{Tc}-\text{O}-\text{Pd}$ (原子数比35:60:5)ターゲットを用いて膜厚約25nmの $\text{Tc}-\text{O}-\text{Pd}$ 記録層、 $\text{ZrSiO}_2$ (分子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約6nmの $\text{ZrSiO}_2$ 保護層、の各層をスパッタリング法によりこの順に積層した。この第1の情報層の表面上に、紫外線硬化性樹脂を用いて基板と同じ溝パターンを転写し、厚さ約25μmの中間層を形成した。

この中間層の表面上に、第2の情報層として、AgPdCu(重量比98.1:0.9:1.0)ターゲットを用いて膜厚約10nmのAgPdCu反射層、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ (分子数比23:23:31:23)ターゲットを用いて膜厚約13nmの $\text{ZrSiO}_2$ 保護層、 $\text{Tc}-\text{O}-\text{Pd}$ (原子数比はサンプルにより異なる)ターゲットを用いて膜厚約25nmの $\text{Tc}-\text{O}-\text{Pd}$ 記録層、 $\text{ZrSiO}_2$ (分子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約23nmの $\text{ZrSiO}_2$ 保護層の各層をスパッタリング法によりこの順に積層した。この第2の情報層の表面上に、ポリカーボネイトのシートを紫外線硬化樹脂を用いて貼り合わせ

、厚さ75 $\mu$ mの透明基板とした。

各層の成膜は、いずれも、直径100nm、厚さ6mm程度のターゲットを用い、反射層はDC電源200w、保護層はRF電源400w、記録層はRF電源100wで成膜した。また、反射層及び保護層は、Ar25sccm、記録層はAr25sccm及び酸素0.5sccmの混合ガスを、いずれも、ガス圧約0.2Paに保った雰囲気中で成膜した。さらに、このディスクを90°Cで2時間程度アニールして、完成ディスクとした。

ここで、以下の表1に示すように、情報層の記録層に用いたターゲット組成を調整することにより、本実施例としてディスクA、さらに比較例としてディスクB、C、Dをそれぞれ作成した。ディスクAでは第2の情報層のPd量を第1の情報層に対して多くしている。これに対して、ディスクBでは第1の情報層と第2の情報層のPd量を同一にし、ディスクC及びディスクDでは第1の情報層のPd量を第2の情報層に対して多くしている。

[表1]

ディスク No.	情報層	ターゲット組成 Te O Pd	緩和現象 の有無	第1情報層 の記録感度	判定
A	第1の情報層	37・53 10	なし	O	O
	第2の情報層	40 45 15	なし		
B	第1の情報層	37 53 10	なし	x	x
	第2の情報層	37 53 10	なし		
C	第1の情報層	37 53 10	なし	O	x
	第2の情報層	35 60 5	あり		
D	第1の情報層	40 45 15	なし	x	x
	第2の情報層	37 53 10	なし		

これらディスクの各情報層のグループに対し、波長405nm、NA0.85の光学系を用い、線速度5.0m/sで回転させながら、12.3MHzの単一信号を末記録のトラックに1回だけ記録し、その信号振幅をスペクトラムアナライザーで測定した。信号を記録して1分後、再生している最中に信号振幅の増加(緩和現象)の有無を確認した。この時、信号振幅が3dB以上増加した場合に緩和現象が有りと判定する。また、記録感度はランダム信号を連続する5本のトラックに記録して中央のトラックを再生した時に、ジッタが最も良好な値になるパワーとする。

表1の測定結果によると、ディスクAでは第1、第2の情報層共に緩和現象が生じず、記録感度も良好であった。一方、第1及び第2の情報層のPd量を同一にしたディス

クBでは、緩和現象は見られなかったものの、第1の情報層の記録感度が悪化した。第1の情報層のPd量をディスクAと同一にし、第2の情報層のPd量を第1の情報層よりも少なくしたディスクCでは、第2の情報層で緩和現象が見られた。また、ディスクAの第1及び第2の情報層の組成を入れ替えたディスクDでは、両層において緩和現象は見られないが、第1の情報層の記録感度が悪化した。

このように、本発明のとおり、第2情報層の方が第1情報層よりPdの組成比を多くすることで、2つの情報層において安定に記録再生を行うことができ、さらにレーザー入射側から見て最奥層の記録感度を良好に保つことができる光学的情報記録媒体を提供できることが確認できた。

#### (実施例2)

ここでは、図2に示した層構成(ただし、 $n=4$ )を有する光学的情報記録媒体を作製した例について述べる。基板としては、ポリカーボネイト樹脂を用いた。基板の直径は120mm、厚さは1.1mm、グループピッチは0.32 $\mu$ m、グループ深さは20nmとした。

基板のグループが形成された側の表面上に、第1の情報層として、Al-Ni(原子数比9:1)ターゲットを用いて膜厚約40nmのAl-Ni反射層、 $Zn-SiO_2$ (原子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約15nmの $Zn-SiO_2$ 保護層、 $Ta-O-Pd$ (原子数比35:60:5)ターゲットを用いて膜厚約25nmの $Ta-O-Pd$ 記録層、 $Zn-SiO_2$ (原子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約6nmの $Zn-SiO_2$ 保護層、の各層をスパッタリング法によりこの順に積層した。この第1の情報層の表面上に、紫外線硬化性樹脂を用いて基板と同じ溝パターンを転写し、厚さ約13 $\mu$ mの中間層を形成した。

この中間層の表面上に、第2の情報層として、 $Zn-SiO_2$ (原子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約15nmの $Zn-SiO_2$ 保護層、 $Ta-O-Pd$ (原子数比はサンプルにより異なる)ターゲットを用いて膜厚約10nmの $Ta-O-Pd$ 記録層、 $Zn-SiO_2$ (原子数比80:20)ターゲットを用いて膜厚約20nmの $Zn-SiO_2$ 保護層の各層をスパッタリング法によりこの順に積層した。この第2の情報層の表面上に、紫外線硬化性樹脂を用いて基板と同じ溝パターンを転写し、厚さ約13 $\mu$ mの中間層を形成した。

この中間層の表面上に、第3の情報層として、Zn-S(原子数比5:0:5ターゲットを用いて膜厚約20nmのZn-S保護層、Te-O-Pd(原子数比はサンプルにより異なる)ターゲットを用いて膜厚約8nmのTe-O-Pd記録層、Zn-S(原子数比5:0:5ターゲットを用いて膜厚約30nmのZn-S保護層の各層をスパッタリング法によりこの順に積層した。この第3の情報層の表面上に、紫外線硬化性樹脂を用いて基板と同パターンの転写し、厚さ約13 $\mu$ mの中間層を形成した。

この中間層の表面上に、第4の情報層として、Zn-S(原子数比5:0:5ターゲットを用いて膜厚約25nmのZn-S保護層、Te-O-Pd(原子数比はサンプルにより異なる)ターゲットを用いて膜厚約6nmのTe-O-Pd記録層、Zn-S(原子数比5:0:5ターゲットを用いて膜厚約30nmのZn-S保護層の各層をスパッタリング法によりこの順に積層した。この第4の情報層の表面上に、ポリカーボネートのシートを紫外線硬化樹脂を用いて貼り合わせ、厚さ60 $\mu$ mの透明基板とした。

各層の成膜は、いずれも、直径100mm、厚さ6mm程度のターゲットを用い、反射層はDC電源200w、保護層はRF電源400w、記録層はRF電源100wで成膜した。また、反射層及び保護層は、Ar25sccm、記録層はAr25sccm及び酸素0.5sccmの混合ガスを、いずれも、ガス圧約0.2Paに保った雰囲気中で成膜した。さらに、このディスクを90°Cで2時間程度アニールして、完成ディスクとした。

ここで、以下の表2に示すように、情報層の記録層に用いたターゲット組成を調整することにより、本実施例としてディスクE、F、さらに比較例としてディスクG、H、Iをそれぞれ作成した。ディスクE及びFでは、第4の情報層(基板から最も近い情報層)のPd量が最も多く、かつ第1の情報層(基板から最も遠い情報層)のPd量が最も少なくなるよう組成を設定している。これに対して、ディスクGでは全ての情報層のPd量を同一にし、ディスクH、Iでは第1の情報層のPd量を第4の情報層に対して多くしている。

[表2]

ディスク No.	情報層	ターゲット組成 T e : O : P d	緩和現象 の有無	第1情報層 の記録感度	判定
E	第1の情報層	3 5 : 6 0 : 5	なし	O	O
	第2の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第3の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第4の情報層	4 0 : 4 5 : 1 5	なし		
F	第1の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし	O	O
	第2の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第3の情報層	4 0 : 4 5 : 1 5	なし		
	第4の情報層	4 0 : 4 5 : 1 5	なし		
G	第1の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし	X	X
	第2の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第3の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第4の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
H	第1の情報層	4 0 : 4 5 : 1 5	なし	X	X
	第2の情報層	4 0 : 4 5 : 1 5	なし		
	第3の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第4の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
I	第1の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし	O	X
	第2の情報層	3 7 : 5 3 : 1 0	なし		
	第3の情報層	3 5 : 6 0 : 5	あり		
	第4の情報層	3 5 : 6 0 : 5	あり		

これらのディスクに対して実施例1と同様の測定を行った。

表2の測定結果によると、ディスクE及びFでは、全ての層において緩和現象は生じず、記録感度も良好であった。一方、全ての情報層のPd量を同一にしたディスクGでは、第1情報層の記録感度が悪化した。また、ディスクHでは、緩和現象は見られないうが、第1の情報層の記録感度が悪化した。ディスクHと同様の構成で、かつ全ての層でPd量をディスクHの各対応する層よりも少なくしたディスクIでは、逆に、第1の情報層の記録感度は良好だが、第3及び第4の情報層で緩和現象が見られた。

以上述べてきたとおり、各情報層の記録層のPd量をレーザー入射側に近いほど多くすることで、複数の情報層においても安定に記録再生を行うことができ、さらにレーザー入射側から見て最奥層の記録感度を良好に保つことができる、光学的情報記録媒体を提供できることを確認した。

#### 産業上の利用可能性

[0007] 本発明は、複数の情報層を有する光学的情報記録媒体に対して、全ての情報層でその記録再生特性の安定性の向上、及びレーザー入射側から見て最奥層の記録感度を良好に保つことに有用である。



## 請求の範囲

- [1] 基板上に第1情報層、中間層、第2情報層をこの順に備え、第2情報層側からレーザー光を入射して情報の記録再生を行う光学的情報記録媒体であって、  
 いずれの情報層もTe、O及びM(但し、MはAl、Si、Ti、V、~~Fe~~ Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Biから選ばれる1つまたは複数の元素)を含有する材料からなる記録層を有し、  
 前記第1情報層の材料Mの組成比を $M_1$ 、前記第2情報層の材料Mの組成比を $M_2$ とすると、  

$$M_2 \nearrow M_1$$
 の関係を満たすことを特徴とする、光学的情報記録媒体。
- [2] 前記記録層は、1原子%以上30原子%以下の材料Mを含むことを特徴とする、請求項1に記載の光学的情報記録媒体。
- [3] 前記記録層の膜厚が、1nm以上50nm以下であることを特徴とする、請求項1または2に記載の光学的情報記録媒体。
- [4] 前記第1及び第2情報層のうちの一つ以上が、前記記録層の前記基板側及び／または前記基板と反対側に保護層を備えることを特徴とする、請求項1から3に記載の光学的情報記録媒体。
- [5] 前記保護層の材料が、ZnS、Si-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O、Cr-Oより選ばれる少なくとも一つの酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-Nより選ばれる少なくとも一つの窒化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-Cより選ばれる少なくとも一つの炭化物、Si-F、Al-F、Mg-F、Ca-F、La-Fより選ばれる少なくとも一つの弗化物、或いはこれらの組み合わせ(例えばZnS-SiO<sub>2</sub>等)であることを特徴とする、請求項4に記載の光学的情報記録媒体。
- [6] 前記保護層の膜厚が3nm以上50nm以下であることを特徴とする、請求項4または5に記載の光学的情報記録媒体。
- [7] 前記第1及び第2情報層のうちの一つ以上が、記録層の前記基板側に反射層を備

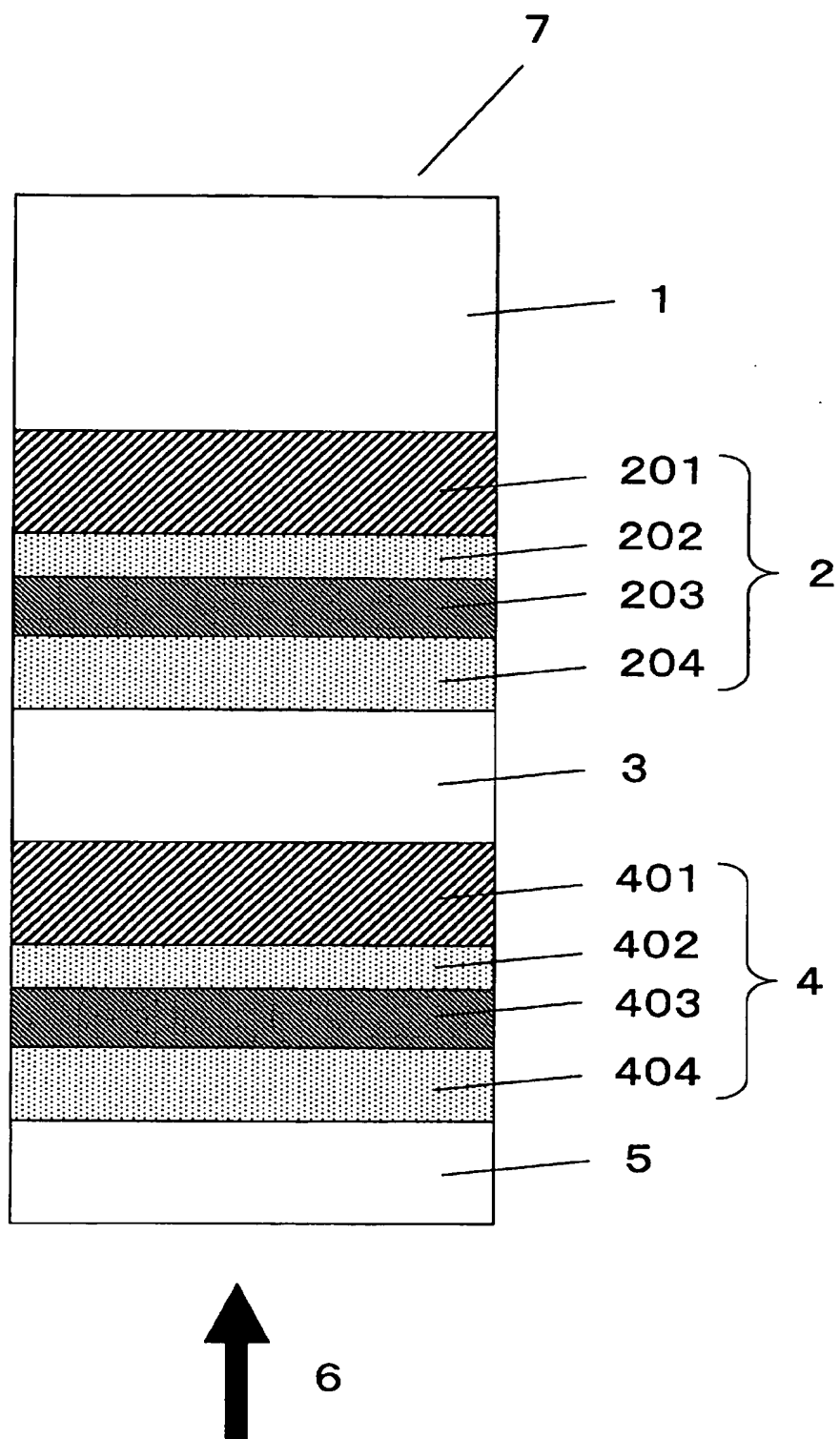
えることを特徴とする、請求項1から6に記載の光学的情報記録媒体。

- [8] 前記反射層の主成分が、Ag、Al、Au、Si、~~Fe~~、Ni、Cr、Tiより選ばれる少なくとも一つの元素を主成分とする材料からなることを特徴とする、請求項7に記載の光学的情報記録媒体。
- [9] 前記反射層の膜厚が、3nm以上200nm以下であることを特徴とする、請求項7または8に記載の光学的情報記録媒体。
- [10] 基板上に第1情報層、第2情報層、・・・、第n情報層(但し、nは3以上の整数)を、各々中間層を介してこの順に備え、第n情報層側からレーザー光を入射して情報の記録再生を行う光学的情報記録媒体であって、  
 いずれの情報層もTe、O及びM(但し、MはAl、Si、Ti、V、~~Cr~~、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Biから選ばれる1つまたは複数の元素)を含有する材料からなる記録層を有し、第1情報層の材料Mの組成比を $M_1$ 、第2情報層の材料Mの組成比を $M_2$ 、・・・、第n情報層の材料Mの組成比を $M_n$ とすると、  

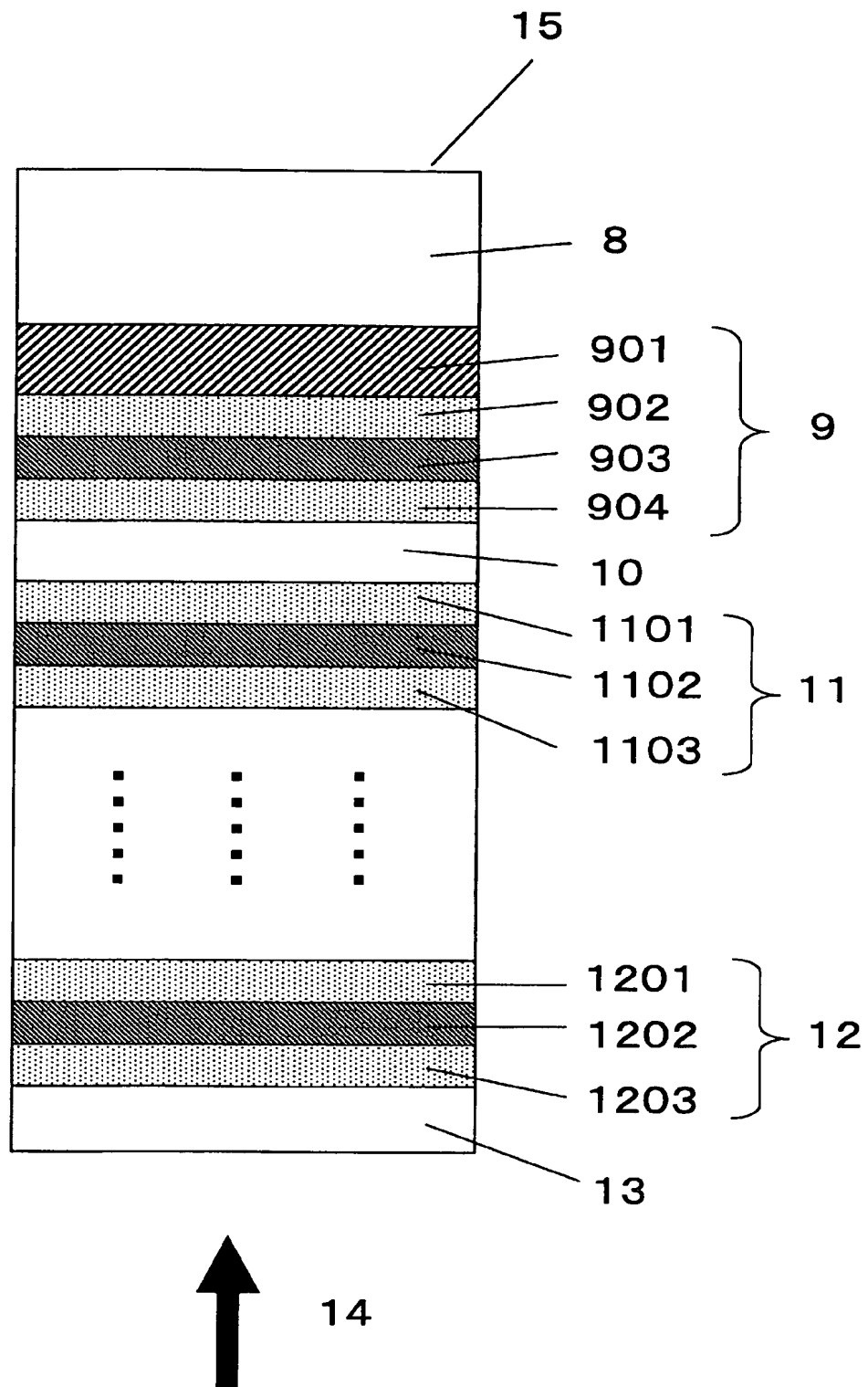
$$M_n \equiv \cdots \equiv M_2 \equiv M_1 \text{ かつ } M_1 \neq M_n$$
 の関係を満たすことを特徴とする、光学的情報記録媒体。
- [11] 前記記録層は、1原子%以上30原子%以下の材料Mを含むことを特徴とする請求項10に記載の光学的情報記録媒体。
- [12] 前記記録層の膜厚が、1nm以上50nm以下であることを特徴とする請求項10または11に記載の光学的情報記録媒体。
- [13] 前記第1～第n情報層のうちの一つ以上が、前記記録層の前記基板側及び／または前記基板と反対側に保護層を備え、  
 前記保護層は、屈折率nが1.5以上の材料からなることを特徴とする、請求項10から12に記載の光学的情報記録媒体。
- [14] 前記第1～第n情報層のうちの一つ以上が、前記記録層の前記基板側に反射層を備え、  
 前記反射層は、屈折率nが2以下かつ消衰係数kが2以上の材料からなることを特徴とする、請求項10または13に記載の光学的情報記録媒体。

- [15] 請求項1から14のいずれかに記載の光学的情報記録媒体の製造方法であって、少なくとも前記記録層を形成した後に、60℃以上で5分以上保持するアニール処理を施すことを特徴とする、光学的情報記録媒体の製造方法。

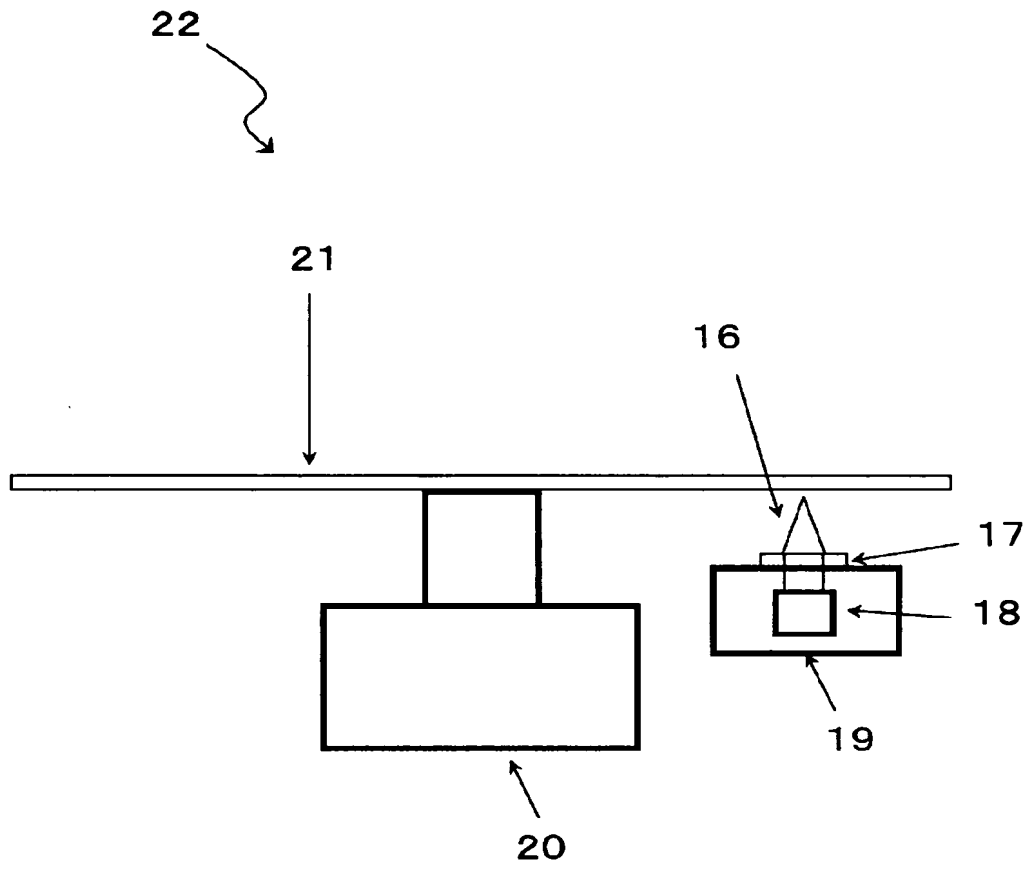
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ JP2 005/ 013243

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**G11B7/24** (2006.01), **G11B7/243** (2006.01), **B41M5/26** (2006.01), **G11B7/26** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documents searched (classification system followed by classification symbols)

**G11B7/24** (2006.01), **G11B7/243** (2006.01), **B41M5/26** (2006.01), **G11B7/26** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documents on to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Kbho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Kbho	1996-2005
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Kbho	1971-2005	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Kbho
								1994-2005

Electronic database consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-133712 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claims 1 to 18; Par. Nos. [0002] to [0009], [0015], [0076] to [0081]; Fig. 7 S US 2002-0022105 A1 & EP 1180767 A3 sc EP 1180767 A2 sc CN 1479287 A S TW 0556185 B	1-15
A	JP 11-195243 A (Sony Corp.), 21 July, 1999 (21.07.99), Par. Nos. [0079] to [0084] sc US 6221455 B1	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C

☐ See patent family annex

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 October, 2005 (13.10.05)

Date of mailing of the international search report  
01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/JP2005/013243

## C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	JP 9-198709 A (Sony Corp.), 31 July, 1997 (31.07 97) , Claims 1, 2, 7 to 10; Par. Nos. [0008] to [0016] (Family: none)	1-15



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 1 3 2 4 3

## A. 発明の属する分野と分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> GUBZめi (2006. 01), G11B7の43 (2006. 01), M11の5 (2006. 01), G11B7め5 (2006. 01)

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G11B7 /24 (2006. 01), G11B7/243 (2006. 01), B41M5/26 (2006. 01), G11B7/26 (2006. 01)

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 2 - 1 3 3 7 1 2 A (松下電器産業株式会社) 2 0 0 2 . 0 5 . 1 0 , [請求項1] - [請求項18], 段落 [0 0 0 2] - [0 0 0 9], [0 0 1 5], [0 0 7 6] - [0 0 8 1], [図7] 6 U S 2 0 0 2 - 0 0 2 2 1 0 5 A 1 & E P 1 1 8 0 7 6 7 A 3 & E P 1 1 8 0 7 6 7 A 2 & C N 1 4 7 9 2 8 7 A & T W 0 5 5 6 1 8 5 B	1-15

欄 C欄の続きにも文献が列挙されている。

「 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## ネ 引用文献のカテゴリー

「IA」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「IE」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「rp」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の目的役に公表された文献

「IT」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「IX」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「IY」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「I&amp;J」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13. 10. 2005

## 国際調査報告の発送日

01. 11. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 達也

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

5D

3564

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所を表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-195243 A (ソニー株式会社) 1999. 07. 21, 段落 [0079] - [0084] & US 6221455 B1	1-15
A	J P 9-198709 A (ソニー株式会社) 1997. 07. 31, 【請求項1】, 【請求項2】, 【請求項7】 - 【請求項10】, 段 落 [0008] - [0016] (ファミリーなし)	1-15